

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—54682

⑪ Int. Cl.³

C 04 B 39/00

B 01 J 35/04

B 32 B 3/12

識別記号

庁内整理番号

7106—4G

7624—4G

6122—4F

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月29日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ セラミックハニカム構造体の開口端面封止方法

⑮ 特 願 昭57—163513

⑯ 出 願 昭57(1982)9月20日

⑰ 発 明 者 小川裕
名古屋市西区比良3丁目269番地

⑱ 発 明 者 山田俊一
名古屋市千種区御影町2丁目35番地の2

⑲ 発 明 者 浜中俊行
鈴鹿市南若松町429番地50号

⑳ 出 願 人 日本碍子株式会社
名古屋市瑞穂区須田町2番56号

㉑ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 セラミックハニカム構造体の開口端面封止方法

2. 特許請求の範囲

1. セラミックハニカム構造体の開口端面の所定の位置の貫通孔をα-アルミナ10重量部以上と仮焼タルク10重量部以上の成分、またはα-アルミナ15重量部以上と石英もしくは無定形シリカ5.5重量部以上の成分、またはムライト7重量部以上の成分のうちいずれかの成分を含有するコージエライト質原料パッチにより封止し、次いで、1300℃以上の温度で焼成し、前記コージエライト質原料パッチをコージエライト化することを特徴とするセラミックハニカム構造体の開口端面封止方法。

2. セラミックハニカム構造体の一方の開口端面の所定の位置の貫通孔を封止するとともに、該貫通孔の他の封止されない貫通孔を、他方の開口端面にて封止する特許請求の範囲第1項

記載のセラミックハニカム構造体の開口端面封止方法。

3. セラミックハニカム構造体の外周縁近傍の開口端面の貫通孔を少なくとも一方の端面で封止する特許請求の範囲第1項記載のセラミックハニカム構造体の開口端面封止方法。

4. セラミックハニカム構造体がコージエライト質である特許請求の範囲第1項、第2項、第3項のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体の開口端面封止方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は自動車排気ガス、工場排出ガスなどの有害ガス浄化等に用いられているセラミックハニカム構造体の開口端面封止方法に関するものであり、自動車排気ガス中の浮遊微粒子などを取り除くハニカム構造を基体とするセラミックハニカムフィルタ及び触媒担体用のセラミックハニカム構造体の開口端面貫通孔の封止方法に関するものである。

最近自動車排気ガス浄化用担体や熱交換器等に

広く利用されているセラミックハニカム構造体は一定形状の貫通孔が均一に多数分布し、かつ貫通孔は平行で直線的になつているのでガス流の圧力損失が非常に小さく、単位体積当りの表面積は大きく、しかも貫通孔は薄い膜で構成されているため小さな熱源でヒートアップが容易に行える等の利点において注目されている。このセラミックハニカム構造体の単位体積当りの表面積が大きい点と多数の貫通孔を形成している隔壁が薄い点に着目して第1図及び第2図に示されるように多孔質セラミック材料より成る多数の貫通孔2を有するハニカム構造体の所定の貫通孔の一端部を封じ材4で封止するとともに残りの貫通孔の他端部を封じ材4'で封止することにより隔壁8を通過層とする単位体積当りのフィルタ面積が大きく圧力損失が少ないセラミックハニカムフィルタ1が得られることが知られている。即ち貫通孔を形成している薄い多孔質隔壁がフィルタの役目をして、ガス中の浮遊微粒子を通過するものであり、ハニカム構造体貫通孔封じ材4は隔壁8と緊密に接合し

合膜ガス流がリークしないよう完全に封止せらるる必要があり、セラミックハニカムフィルタ製造においてセラミックハニカム構造体の開口端面貫通孔の封止は、最も重要なポイントとなつていゝ。また触媒担体用のセラミックハニカム構造体において、その機械的強度を向上させるために第3図及び第4図に示すようにハニカム構造体開口端面の外周壁近傍の貫通孔を封止することが知られているがこの種のセラミックハニカム構造体においても封じ材は、ハニカム構造体の隔壁と緊密に接合している必要がある。

このようなセラミックハニカム構造体の開口端面封止によるセラミックハニカムフィルタの製造方法において使用される封じ材としてはアメリカ特許明細書第4297140号に示されているように焼成過程で溶融発泡してハニカム構造体貫通孔を封止するマンガン-コージェライト質封じ材、あるいは特開昭57-42816号公報で開示されているように焼成過程で溶融相をほとんど介さない封じ材のハニカム構造体との熱膨脹係数の差を限定し

た接合接合による貫通孔の封止、あるいは特開昭57-42817号公報で開示されているCaO成分を限定し耐熱性を増加させたアルミナセメント封じ材などが知られている。

しかしながらマンガン-コージェライトによる焼成過程での溶融発泡封止では封じ材は比較的低温膨脹でしかも溶融ガラス化して接合されるためにハニカム構造体貫通孔は緊密に封止することができるが融剤成分としてマンガンを含むので溶融する温度が1200℃前後と極めて低く、セラミックハニカムフィルタに捕集された炭素質微粒子の燃焼による高温にさらされるセラミックハニカムフィルタの封じ材としては耐熱性が不十分であつた。また融剤成分を限定し、耐熱性を向上させても逆に1300℃以上での溶融ガラス化は、コージェライト質ハニカム構造体の貫通孔封止の場合貫通孔隔壁への拡張が生じやすい欠点がある。

次に、溶融相をほとんど介さない封じ材による接合接合では、封じ材とハニカム構造体の熱膨脹差が小さいことによるセラミックハニカムフィル

タとしての耐熱衝撃特性には優れるものの、封じ材粉末自体の焼成過程での固相反応等による焼成収縮によりハニカム構造体貫通孔隔壁と封じ材間にすき間を生じることが多く貫通孔の緊密な封止には不十分であつた。

さらに、CaO成分を限定したアルミナセメントによるハニカム構造体開口端面の封止では、焼成過程を必要としない利点を有するもののアルミナセメントの熱膨脹係数が比較的高くコージェライト等低温膨脹のハニカム構造体を封止する封じ材としては不適當であつた。

一般にコージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)の低温膨脹組成に関しては多くの研究がなされ、コージェライト理論組成点($\text{SiO}_2: 51.3\%, \text{Al}_2\text{O}_3: 34.9\%, \text{MgO}: 13.8\%$)付近の $\text{SiO}_2: 43 \sim 52\%, \text{Al}_2\text{O}_3: 33 \sim 39\%, \text{MgO}: 12 \sim 18\%$ の化学組成領域で原料バッチ中の不純物の低減、カオリン原料の配向性の利用マグネシア源原料等の吟味により25～1000℃の温度範囲で $11.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下の低膨脹組成が得られている。一方ハニカム構造体貫通孔の封止に

必要とする焼成収縮率の低減に関しては、他の焼成成分、発泡成分の添加等が知られているが本質的に焼成収縮が小さく、しかも若干の膨脹性を有するようなコージエライト原料パッチ組成は知られていない。

本発明はこれら従来のハニカム構造体の開口端面の封止方法における不都合をなくし、低膨脹で耐熱性に優れた封じ材によるハニカム構造体開口端面の所定の位置の貫通孔を極めて緊密に封止する信頼性の高い封止方法であつて、セラミックハニカム構造体の開口端面の所定の位置の貫通孔をα-アルミナ10重量部以上と仮焼タルク10重量部以上の成分またはα-アルミナ15重量部以上と石英もしくは無定形シリカ5.5重量部以上の成分、またはムライト7重量部以上の成分のうちいずれかの成分を含有するコージエライト質原料パッチにより封止し、次いで1300℃以上の温度で焼成し前記コージエライト質原料パッチをコージエライト化するセラミックハニカム構造体の開口端面封止方法である。

大きくなるものと考えられる。しかも、コージエライト化反応において非常に粘潤な液相過程を含むので、体積膨脹により封止した貫通孔隔壁を押し割ることはなくハニカム構造体貫通孔の隔壁交点部を含めて極めて緊密な封止状態を得ることができ焼成過程での膨脹は貫通孔封止において非常に有効である。

上記の原料の中で仮焼原料についてはその仮焼温度によりその反応性は大きく影響を受ける。例えば一般に市販されているジョージアカオリン社仮焼カオリン"GLOMAX-LL"(商品名)等を使用してもほとんど焼成収縮率低減に効果は認められないがカオリンが十分にムライト化する温度で焼成された仮焼カオリンでは大きな効果を得ることができる。

これらの低温で反応性に乏しい原料の中からα-アルミナと仮焼タルク、α-アルミナと石英もしくは無定形シリカあるいはムライトのうちいずれかを一定量以上封じ材に配合する理由は後記の裏面図で明らかにするとおり封じ材の焼成収縮率

以下本発明の群細を説明する。ハニカム構造体の開口端面を封止するセラミック原料パッチはすでに説明したように、その原料パッチを焼成する際に収縮が少ないことが重要である。このためにはコージエライト質の原料パッチにおいてα-アルミナ、仮焼タルク、仮焼カオリン、石英又は無定形シリカ、ムライト、パイロフィライト、仮焼パイロフィライト、カイヤナイト、仮焼カイヤナイト、ベリグレース、仮焼ボーキサイト等の焼成過程の低温領域で反応性に乏しい原料の使用によりコージエライト焼成体の焼成収縮低減に効果のあることを発明者が見出した。これらの原料の使用により焼成時の収縮が減少する理由は、これらの原料と共にコージエライトを形成する原料である水酸化アルミニウム、未加工粘土、タルク等の比較的低温において起る結晶水の放出及び結晶構造の変化あるいは分解によつて生じる収縮を抑制する一方1200℃以上でのコージエライト化反応の過程で、特に1300℃以上の高温領域で急激にコージエライト化が進行するためにその体積膨脹が

がゼロ以下にならず封じ材がハニカム構造体の貫通孔を緊密に封止できないからである。これらの原料の中で仮焼タルクはX線回折において完全にタルクが消失しプロトエンスタタイト化したものであり、ムライトは合成ムライト原料を使用してもカオリンを十分ムライト化が行われる温度例えば1200℃以上で焼成したものを調整量を補正して使用してよい。これらの配合量についての限定理由で上限を定めないのは、 $8SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ の3成分系で低膨脹を示す組成は公知のごとくコージエライト($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)組成組成付近のせまい領域であり通常の低膨脹コージエライト組成原料パッチとして使用されるタルク、カオリン、アルミナ系組成ではその組成点により石英無定形シリカ等 SiO_2 源原料、α-アルミナ等 Al_2O_3 源原料、仮焼タルク等 $SiO_2 \cdot MgO$ 源原料、ムライト等 $SiO_2 - Al_2O_3$ 源原料の配合量は制限を受けるからである。封じ材の熱膨脹係数はハニカム構造体が耐熱衝撃性を要求される時特に重要な特性であり、自動車排気ガスにさらされるコージエライトハニカム

構造体開口端面封止やコージエライト質ハニカムフィルタの場合封止されるコージエライトハニカム構造体の熱膨脹係数と同等又は若干高い室温から800℃の温度範囲で $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を越えたと封止されたハニカム構造体及びハニカムフィルタの耐熱衝撃性を著しくそこなうので好ましくない。封じ材の熱膨脹係数は焼成条件、 α -アルミナ、石英、ムライト、仮焼タルク等の原料パッチ中の反応性に乏しい原料の配合量原料パッチの化学組成により変化するが、化学組成についてはすでに公知のコージエライトの低膨脹領域にあれば焼成収縮率にそれほど大きな影響を与えないので、コージエライトの低膨脹組成領域内で原料パッチ中の反応性に乏しい原料の配合量と焼成条件により室温から800℃における熱膨脹係数を $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下に制御することが好ましい。

コージエライト質原料パッチは1800℃以上の焼成によつてその結晶組成はコージエライト以外にムライト、スピネル、サフィリン、コランダム等の結晶相を含むがこれらの結晶相は封じ材の耐

熱性を改悪するのでこれらの結晶相が原料パッチ中に30重量%以下含むことが望ましい。この30重量%未満の限定理由は30重量%以上では封じ材の熱膨脹係数が $2.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を越え耐熱衝撃性を劣化するためである。

本発明で封じ材原料として使用する原料は全て74μ以下の粒度が好ましいが焼成条件との関係によりこれ以上でもさしつかえない。

封止されるハニカム構造体の材質は本発明の封じ材が焼成後コージエライト質となるので、耐熱衝撃性の面からはハニカム構造体もコージエライト質であることが最も好ましいがハニカム構造体開口端面封止の工程面からは封じ材焼成温度以上の耐熱性を有する材質であれば問題はなく、その目的に応じて、例えば、ムライト、ジルコンムライト、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、ジルコニア等の材質を用いることができる。

ハニカム構造体開口端面貫通孔への封じ材原料パッチの導入は特開昭57-7215号公報に開示されているようにテープを貼つたハニカム構造体端

実施例

直径1.18mm、長さ1.52mm貫通孔の隔壁の厚さ0.43mm、平方センチメートル当りの貫通孔数約1.8個の形状を有するコージエライト質ハニカム構造体を一体押し出し製法により成形し、乾燥後焼成温度1420℃で2時間保持して焼成しコージエライト質ハニカムフィルタの製造に用いるハニカム構造体を製造した。

このハニカム構造体の封止は第1表に示す配合割合のコージエライト組成原料パッチ(底1〜底2)それぞれ2μに対しメチルセルローズ2.0g、グリセリン185g、水600gを加えてよく混練してペースト状の封じ材原料パッチとし直径1.5mmのノズルを有するピストン付シリンダーにより封止部の深さ15〜25mmになるように貫通孔端面を封止した。ハニカム構造体の貫通孔封止は一端面の貫通孔を封止端面が市松模様になるように封じ、残りの貫通孔の他端面も同様にして市松模様に封じた。それぞれ第1表のコージエライト組成封じ材原料パッチにより開口端面が封止されたコージエラ

面の所定の貫通孔の部分に穴あけをし封じ材原料パッチを圧入してもよい。また貫通孔に挿入できる細い注入器等により直接ハニカム構造体に封じ材原料パッチを導入してもよい。封じ材原料パッチはハニカム構造体貫通孔に導入後乾燥されるがこの時乾燥収縮により封止部分にすき間等の不都合がある時は再び封じ材原料パッチを導入し修正してよい。乾燥は高周波加熱等により100℃〜150℃の温度で短時間で乾燥してもよいし、^{により乾燥}自然乾燥させても封止状態に問題なければ十分である。封じ材原料パッチが導入され乾燥されたハニカム構造体は通常のコージエライト焼成温度である1800℃〜1450℃の温度、より好ましくは1350℃〜1430℃の温度で焼成される。1800℃付近の比較的低温度の焼成の場合、低膨脹を得るには長時間の保持時間を必要とするが1400℃付近では長時間の保持時間でよい。また封じ材原料パッチにおける反応性に乏しい原料の配合量が多い場合は当然高い焼成温度と長い保持時間を必要とする。

イト質ハニカム構造体は150℃で2時間乾燥され、両端面の封止状態に異常がないのかチェックした後それぞれ最高温度1400℃で6時間保持して焼成し、封じ材をコージェライト化させ封止した。それぞれの封じ材パッチの熱膨脹係数、結晶組成、焼成収縮率は20mmφ×50mmLのテストピースをそれぞれの混練物より作成しハニカム構造体と同じ最高温度1400℃で6時間保持して焼成し測定を行った。測定結果を第1表に示す。

また作成したそれぞれのコージェライト質ハニカムフィルタについて封止状態については貫通孔に平行に光線を通し光モレの有無により封止状態をチェックした。その結果についても第1表に示す。

第 1 表

原料 パッチ No.	化学組成(重量%) (8成分計算値)			調 合 組 合 (重量%)										1400℃×6時間焼成テストピース時					ハニカム 構造体 封止 状態
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	HfO ₂	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	ケルソ ケルソ	
1	10.8	30.9	18.8	—	38.8	20.0	21.8	30.8	—	—	—	—	—	(100.0)	76.0	4.0	—	—	無
2	50.0	35.0	15.0	18.0	24.0	20.0	20.5	14.5	—	—	—	—	—	(100.0)	84.0	6.0	1.0	—	無
3	40.0	30.8	13.8	20.1	20.0	20.0	20.0	16.0	—	—	—	—	—	(100.0)	86.0	8.0	1.0	—	無
4	50.1	35.6	14.8	20.1	20.0	15.0	22.6	8.0	—	—	—	—	—	(100.0)	80.2	2.7	2.5	—	有
5	50.6	35.8	18.7	20.2	10.0	15.0	22.9	14.9	—	—	—	—	—	(100.0)	87.8	2.8	1.8	—	有
6	50.2	35.7	14.1	30.2	10.0	15.0	28.8	10.0	—	—	—	—	—	(100.0)	84.7	2.2	2.1	—	有
7	50.7	35.0	13.7	32.2	8.0	15.0	30.4	14.4	—	—	—	—	—	(100.0)	89.8	2.8	1.0	—	有
8	50.4	35.0	13.0	40.4	—	15.0	29.6	18.0	—	—	—	—	—	(100.0)	90.1	2.0	1.8	—	有
9	50.6	35.0	13.0	41.0	—	10.7	—	30.2	—	18.1	—	—	—	(100.0)	72.8	0.1	7.9	1.8	無
10	50.8	35.7	13.5	40.7	—	10.3	8.8	27.0	—	18.0	—	—	—	(100.0)	78.8	4.5	5.1	0.8	無
11	50.0	36.4	13.7	41.0	—	10.0	22.0	30.0	—	7.0	—	—	—	(100.0)	80.0	5.7	4.2	0.8	無
12	40.8	30.0	13.8	20.0	10.0	10.5	22.4	21.8	—	8.2	—	—	—	(100.0)	81.2	6.2	4.4	—	無
13	50.7	30.8	18.0	36.9	—	10.0	20.0	17.8	—	4.2	—	—	—	(100.0)	84.8	5.1	3.1	—	有
14	50.0	35.8	13.8	30.1	—	28.8	—	18.0	10.0	10.0	—	—	—	(100.0)	86.0	3.0	4.5	0.2	無
15	51.0	35.2	13.8	30.1	—	28.8	—	18.0	10.0	10.0	—	—	—	(100.0)	87.2	3.6	4.5	0.2	無
16	50.6	35.8	13.7	40.1	—	10.0	22.0	18.0	8.5	5.5	—	—	—	(100.0)	88.4	2.0	3.0	—	無
17	51.3	35.8	13.7	40.1	—	10.0	15.2	13.8	11.5	10.0	—	—	—	(100.0)	82.0	5.7	4.4	—	有
18	49.0	36.0	14.2	40.0	—	20.0	10.4	—	9.0	—	—	—	20.0	(100.0)	71.3	8.0	2.7	—	無
19	49.2	37.0	13.8	19.8	20.0	15.0	21.7	10.0	4.5	—	—	—	10.0	(100.0)	78.0	7.0	2.1	—	無
20	50.0	36.1	13.0	30.0	15.0	15.0	14.3	9.8	8.9	—	—	—	7.0	(100.0)	77.8	6.4	2.0	—	無
21	50.4	35.6	14.0	20.1	20.0	15.0	15.7	9.0	4.5	—	—	—	8.0	(100.0)	80.3	0.6	2.6	—	有
22	49.8	36.4	13.8	40.1	—	15.0	23.0	0.7	4.3	—	—	—	7.0	(100.0)	76.1	6.7	2.0	—	無

*1 20mmφ×50mmLテストピース

*2 118mmφ×152mmLコージェライトハニカム構造体

以上の実施例により明らかなように本発明のセラミックハニカム構造体の開口端面封止方法によりセラミックハニカム構造体の開口端面貫通孔のより緊密で完全な封止が可能となり特にセラミックハニカムフィルタの製造においては既存の製法に比べて格段と信頼性の高い、緊密に封止されしかも耐熱衝撃性に優れたコージエライトハニカムフィルタを容易に製造する封止方法であつてディーゼルエンジンその他の内燃機関の高温排気ガス中の微粉炭塵の除去等に極めて有効であり、またその他ハニカム構造体の強化等広く応用利用も可能であり産業上極めて有用である。

4. 図面の簡単な説明

第1図はセラミックハニカムフィルタの一面を示す正面図、

第2図は第1図の一部切欠き側面図、

第3図は外周部が強化されたセラミックハニカム構造体の一面を示す正面図、

第4図は第3図の側面の断面図である。

1…ハニカム構造体、 2…貫通孔、

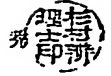
3…多孔質セラミック層、

4…貫通孔封じ材。

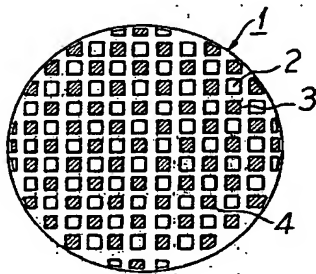
特許出願人 日本碍子株式会社

代理人弁理士 杉 村 晴

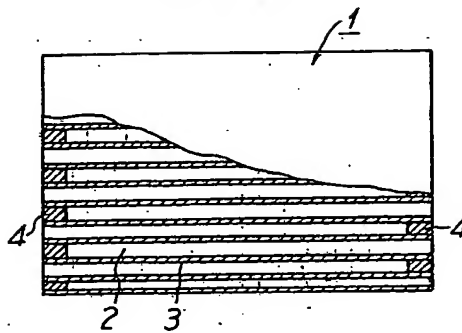
同 弁理士 杉 村 晴



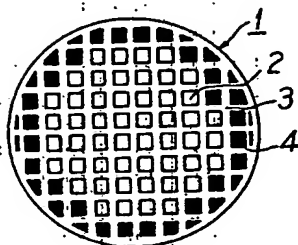
第1図



第2図



第3図



第4図

